

北海道大学工学部 正会員 ○湯浅 晶

正会員 丹保 寛仁

学生員 平田 茂英

1. はじめに 回分式活性炭吸着の特性に関する実験的・理論的解析を先に行ない、回分槽における吸着進行パターンを予測する方法を提示した¹⁾。本研究では固定層での吸着パターンを解析し、固定層・流動層等の連続層における吸着特性を評価することを目的とした。連続吸着装置を運用する上で、被吸着質の流入濃度・通水速度・活性炭の層長・粒径・充填密度といふに任意の装置構成に対する破過曲線を予測するための理論と解析法を確立することが最も重要である。そのためには 2. 基礎式に記されている境膜物質移動係数・粒内拡散係数・縦方向分散係数・吸着等温線が的確に表わされなければならない。このうち吸着等温線と粒内拡散係数は回分吸着実験から求めることができるが¹⁾、実験値と数値計算シミュレーション双方の回分吸着濃度減少曲線を照合して求めた粒内拡散係数の精度には限界があり、また粒内拡散が細孔拡散卓越型か表面拡散卓越型かを判断できない場合がある。そこで短かい吸着カラムを用いた固定層吸着実験より得た破過曲線と、数値計算によりシミュレートした破過曲線を照合することによってよりよい精度で粒内拡散係数を決定し、実装置の吸着能力を評価・設計するための確実な基礎とすることが望まれる。

2. 基礎式 固定層物質収支式、境膜物質移動式、粒内拡散式〔細孔拡散卓越型(F-Pモデル)と表面拡散卓越型(F-Sモデル)〕をそれぞれ式(1)~(4)に示す。

u : 通水速度(空塔), ρ_b : 充填密度, ρ_s : 活性炭みかけ密度, z : 層深, t : 時間,
 r : 粒内位置, a_v : 層体積当りの粒子表面積, a : 粒子半径, k_f : 境膜物質移動係数
 D_b : 縦方向分散係数, D_p : 細孔拡散係数, D_s : 表面拡散係数
 C_b : 外部溶液濃度, Q : 吸着量, C : 粒内濃度, q : 粒内吸着量

$$u \frac{\partial C_b}{\partial z} + \rho_b \frac{\partial Q}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} \quad \text{---(1)}$$

$$\rho_b \frac{\partial Q}{\partial t} = k_f \cdot a_v \cdot (C_b - C_{r=a}) \quad \text{---(2)}$$

$$\rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad \text{---(3)}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad \text{---(4)}$$

3. 数値計算法 式(1), (2)より式(5)を得る。ここで

$z_{m-1} \leq z \leq z_m$ の区間で 式(6)のような直線近似を行ない,
 $z \rightarrow \infty$ における境界条件を考えると, $z = z_m$ における濃度は

$$D_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_b}{\partial z} - k_f a_v C_b = -k_f a_v (C_{r=a})_z \quad \text{---(5)}$$

$$(C_{r=a})_z = \left\{ (C_{r=a})_m - (C_{r=a})_{m-1} \right\} \frac{z - z_{m-1}}{z_m - z_{m-1}} + (C_{r=a})_{m-1} \quad \text{---(6)}$$

$$(C_b)_m = \left[(C_b)_{m-1} - (C_{r=a})_{m-1} + \frac{(C_{r=a})_m - (C_{r=a})_{m-1}}{z_m - z_{m-1}} \cdot \frac{u}{k_f a_v} \right] \cdot e^{\psi(z_m - z_{m-1})} + (C_{r=a})_m - \frac{(C_{r=a})_m - (C_{r=a})_{m-1}}{z_m - z_{m-1}} \cdot \frac{u}{k_f a_v} \quad \text{---(7)}$$

で与えられる。粒内拡散式(3), (4)はCrank-Nicolson法により差分し、さらに式(7)を用いることによって、吸着層入口から順々に任意の深さまで吸着の進行をシミュレートできる。

$$\text{ただし } \begin{cases} \psi = (u - \sqrt{u^2 + 4k_f a_v D_b}) / (2 D_b) & , D_b \neq 0 \quad \text{---(8)} \\ \psi = -k_f a_v / u & , D_b = 0 \quad \text{---(9)} \end{cases}$$

4. 境膜物質移動係数と縦方向分散係数 固定層における k_f を求める実験をフェノールとDBS水溶液について 5. の実験と同じ活性炭を用い, $z = 0.5 \sim 2.0$ cm, $u = 0.6 \sim 120$ cm/min の範囲で行なった。吸着の初期には $(C_{r=a})=0$ であるから、流入濃度 C_0 に対して初期出口濃度は式(7)より $C/C_0 = e^{\psi z}$ であるから、実験開始直後は糸状の影響があるため、数分間通水してから図1のようにして $t=0$ における出口濃度を外挿した。 k_f の値を求めるにはあらかじめ D_b を測定しておかなければならないが、ここでは $D_b=0$ と仮定して式(9)から k_f を計算した。これを以後 $\bar{k}_f$ とする。この $\bar{k}_f$ を用いて破過曲線をシミュレートした場合と、トレーサー実験で D_b を得た上で式(8)から求めた k_f を用いてシミュレートした場合を比較した結果ほとんど違いがなく

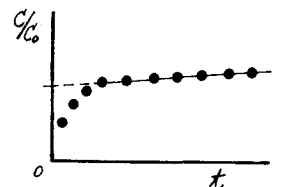


図-1 初期出口濃度の外挿

実用上は D_b の影響をせよせした $\overline{k_f}$ を用いることに問題ないことを確認した。レイノルズ数と物質移動 J 因子の相関を図 2 に示す。ただし被吸着質の水中拡散係数 D_f は Wilke-Chang の式²⁾ から算出した。

5. 固定層吸着実験

回分式吸着実験から粒内拡散係数を推定してある物質の中で、粒内拡散速度の大きなものの代表としてフェノール、小さなものとして DBS を選び、真球状活性炭（太洋化研 BAC、粒径 $0.84 \sim 1.00 \text{ mm}$ 、平均径 $d_p = 0.92 \text{ mm}$ 、 $\rho_s = 0.87 \text{ g/cm}^3$ ）を用い、通水速度 $u = 10 \text{ cm/min}$ で固定層吸着実験を行なった（カラム径 1.9 cm 、 $\rho_0 = 0.56 \text{ g/cm}^3$ 、 $E_b = 0.35$ ）。実験で得た破過曲線と数値計算シミュレーションによる破過曲線を照合した結果、フェノールでは F-P モデルがよく適合し、 $D_p = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の場合に最もよく一致した（図 3）。この D_p は回分実験で推定した値の $2/5$ である。また DBS では F-S モデルの適合がよく $D_s = 1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であった。（図 4）。これは回分実験による推定値の 1.5 倍であった。

6. まとめ ①信頼できる諸特性値（ D_p or D_s 、 $\overline{k_f}$ or k_f と D_b 、吸着等温線）が与えられれば、3. に示した数値計算法により破過曲線を正確にシミュレートできる。②吸着速度が非常に遅く界面活性の高い DBS のような物質では F-P モデルがよく適合し、吸着速度が大きく界面活性のないフェノールのような物質では F-P モデルの適合がよい。しかし回分実験からの推定では両モデルの適合性の良否に差が必ず、固定層に適用するに十分な精度をもたない。③上述した数値計算法によりシミュレートした破過曲線と、短いカラムによる実験で得た破過曲線を照合して、信頼できる D_p or D_s を求めることができる。④その結果、短いカラムによる実験結果から、実験装置での破過曲線を予測し得る。⑤粒内拡散速度の遅い物質の場合には吸着帯が長大となり、活性炭の吸着能力をフルに使うという積分型処理装置としての固定層吸着の利点は大きく減少する。経済性を考えるならば、上述したシミュレーションを行なった上で、粉末活性炭による一過型の利用との優劣をあらためて論ずる必要がある。

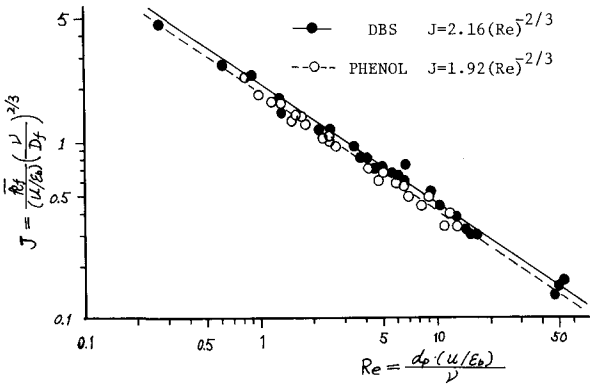


図2 レイノルズ数と物質移動 J 因子の相関

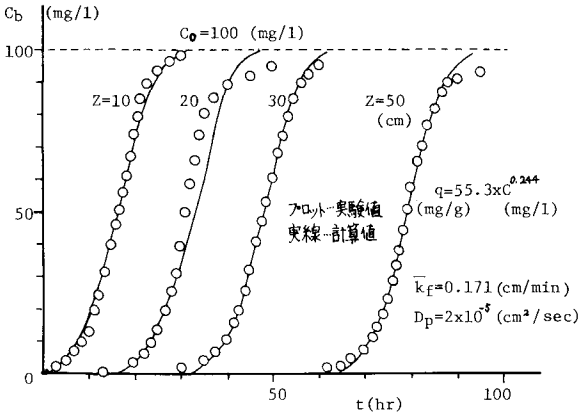


図3 フェノールの固定層吸着破過曲線

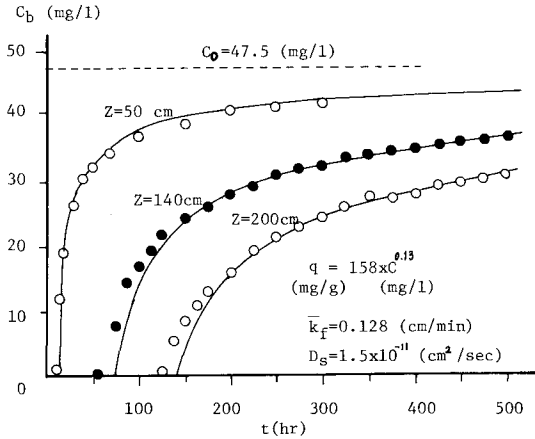


図4 DBS の固定層吸着破過曲線

参考文献 1) 湯浅 丹保: 水協誌 No.520, p14~32 (1978), 2) Wilke & Chang: J. A.I.Ch.E., Vol.1, No.2, p264~270 (1955)